

1 / 1 WPAT - ©Derwent

1974-35342V [19]

Ammonium polyphosphate compsn prepn - from phosphoric acid, urea and ammonia at high temp

C04 E35

(SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

2

1

JP49008498 A 19740125 DW1974-19 *

JP78007920 B 19780323 DW1978-16

1972JP-0051848 19720524

C01B-025/40

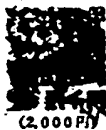
JP49008498 A

A highly purified, water-insol. ammonium polyphosphate preparation is obtd. by reacting urea phosphate with NH_3 at a high temp. In an example, substances such as silica, org. cpds., and F were removed from wet-processed phosphoric acid and H_3PO_4 was isolated. The H_3PO_4 was then reacted with urea to form the crystals of urea phosphate, heating the crystals in the presence of NH_3 at 250-270 degrees C produced the title cpd.

CPI: C05-B02A C05-C01 E31-K

1974-19

1978-16



特許
(8) 昭和47年 5月 24日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称

ポリリン酸アンモニウムの製造方法

2. 発明者

住 所 愛媛県新居浜市黒瀬町3番1号
氏 名 堀 越 孝 三 (ほか2名)

3. 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名 称 (209) 住友化学工業株式会社
代表者 長 谷 川 周 重

4. 代理人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地
住友化学工業株式会社内
氏 名 弁理士 (5819) 澤 満 男



47 051848



明 細 書

1. 発明の名称

ポリリン酸アンモニウムの製造方法

2. 特許請求の範囲

重式リン酸からその中に含まれている不純物の中の弗素、シリカ、有機物を除去した後 P_2O_5 濃度45~55重量%に濃縮し、これに尿素および後述のリン酸尿素分級後の母液を混入して全尿素/全リン酸がモル比で0.9~1.5および生成リン酸尿素的濃度が35~50重量%になるように調整し、温度50~70℃で反応させてリン酸尿素有生成させた後、生成物を5~30℃で冷却してリン酸尿素有を晶析分離し、得られた結晶状リン酸尿素有を乾燥後200~300℃で焼成してポリリン酸アンモニウムを製造すると共に、前記リン酸尿素分級後の母液をリン酸尿素有の生成系に循環することを特徴とするポリリン酸アンモニウムの製造方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は水に難溶性のポリリン酸アンモニウ

(1)

① 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 49-8498

④公開日 昭49.(1974) 1.25

②特願昭 47-51848

②出願日 昭47.(1972) 5.24
審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

②日本分類

6579 41

15 L24

ムを製造する方法に関する。

特に本発明は重式リン酸と尿素から高純度のポリリン酸アンモニウムを製造する方法に関する。

ポリリン酸アンモニウムは例えば特公昭43-19218号公報および特公昭45-434号公報に示されているように、オルソリン酸アンモニウムと尿素、オルソリン酸と尿素、縮合リン酸と尿素とオルソリン酸アンモニウムあるいはアンモニアとポリリン酸を加熱処理することによって製造されているが、原料リン酸系には何れも重式法リン酸かまたはこれと同等純度の純度にして精製されたリン酸あるいはこのようなリン酸から製造されたリン酸アンモニウムが使用されているのが普通である。

重式リン酸を精製して少なくとも重式法リン酸程度の純度のものを得るためには例えば有機溶媒抽出法あるいはイオン交換法等の方法による精製処理が必要とされているが、これらの方法は何れも極めて複雑なプロセスであるため、

(2)

このように方法によって精製された複式リン酸を原料とする場合には、ポリリン酸アンモニウムを経済的に得ることが困難になる。

一方、複式リン酸から肥料用のリン酸尿素を製造する方法が例えばナイトロジエン(Nitrogen) 53 May/June (1968) に示されているが、複式リン酸中に含まれている多くの不純物の除去がリン酸尿素の晶析工程のみで行なわれているに過ぎず、高純度の精製を要求されるポリリン酸アンモニウム製造用のリン酸尿素の製造法として適用することはできない。事実本発明者等の実験にかいても複式リン酸中の不純物の中の、シリカが多量に結晶リン酸尿素中に残留し、高純度のリン酸尿素を得ることは困難であることが認められた。

本発明者等は複式リン酸と尿素を原料として不純物の少ないポリリン酸アンモニウムを高収で製造する方法について種々検討した結果、複式リン酸中に含まれる不純物の中の弗素、有機物、シリカの特定成分を予め除去した後、特

(3)

リン鉱石を硫酸で分解して得られる複式リン酸中には有機物、硫酸根、弗素、シリカおよび微量金属化合物等の不純物が含有されており、この精製は非常に困難であり、工業的には種々の複雑な装置が必要とされている。ポリリン酸アンモニウムの原料として使用されているオルソリン酸アンモニウムは、複式リン酸をアンモニアで中和して晶析分離すれば結晶とされるが、収率が低くさらに鉄、アルミニウム等の金属不純物が結晶中に微量含有される。したがって通常の複式リン酸を用いて製造したオルソリン酸アンモニウムからは不純物の少ないポリリン酸アンモニウムを得ることは困難である。オルソリン酸アンモニウム中に鉄、アルミニウム等の金属不純物が含有される割合は晶析時の液の組成に関係があり、液が4~5以上で晶析させれば前記不純物の含有量が増加することが知られている。したがって液の組成が4~5以下にかいてリン酸を取出すことが必要になってくる。このようなことから液の低い酸性領域

(5)

特開昭49-8498の
記の条件下でリン酸尿素を晶析分離する二段階精製法を行なった場合には、精製リン酸尿素が取得でき、これを加熱処理することにより高純度のポリリン酸アンモニウムが製造できることを知った。

本発明は複式リン酸からその中に含まれている不純物の中の弗素、シリカ、有機物を除去した後液を4~5.5重量多(P_2O_5 基準)に濃縮し、これに尿素および後述のリン酸尿素分離後の母液を混入して全尿素/全リン酸がモル比で0.9~1.5および生成するリン酸尿素の濃度が3.5~5.0重量多になるように調整し、温度50~70℃で反応させてリン酸尿素を生成させた後、生成物を5~30℃に冷却してリン酸尿素を晶析分離し、得られた結晶状リン酸尿素を乾燥後200~300℃で焼成してポリリン酸アンモニウムを製造すると共に、前記リン酸尿素分離後の母液をリン酸尿素の生成系に循環することからなるポリリン酸アンモニウムの製造方法である。

(4)

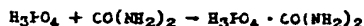
にかいて尿素とリン酸の付加物であるリン酸尿素結晶を晶析分離すれば、鉄、アルミニウム等の金属不純物が殆んど除去された分離結晶がられることになる。しかしながらこのような金属成分以外の不純物である弗素、シリカ等はリン酸尿素の晶析工程における液の調整のみでは完全に除去することはできない。特に弗素は結晶であるポリリン酸アンモニウムが融剤として住宅および衣類製品の処理に供されるため可能を取り除くことが要求される。また弗素およびシリカは複式リン酸中にかなりの量が含まれているが、これに尿素を混入してそのまゝリン酸尿素を晶析させると結晶中に多量の弗素およびシリカが残留することが認められる。このように弗素およびシリカの存在は晶析工程における精製を妨害することが大きいので、これを除去することによってこのような現象を無くすると共に、続いて行なわれるリン酸尿素晶析工程で完全に精製することが可能になる。

(6)

湿式リン酸に含まれている弗素の濃度は通常2~3重量多程度、またシリカは1~2重量多程度であるが、これ等の除去には通常苛性ソーダ、炭酸ソーダのようなナトリウム化合物が使用される。この場合の添加量は一般に原料リン酸中の SiO_2 に対して H_2O としてモル比で1.0~1.3程度が有効に用いられる。また有機物はリン酸尿素の晶析工程で除去できないので、予め除去することが必要であるが、残留している少量の有機物はポリリン酸アンモニウムの完成時に熱分解することができ、湿式リン酸中の有機物の除去には通常活性炭による吸着処理が有効である。活性炭使用量は原料リン酸の0.1wt%程度で充分である。

次に硫酸根は湿式リン酸中に通常1~6wt%程度含有されているが、特に他の成分と結合するの妨害を興えることもなく、リン酸尿素晶析工程でこの結晶に混入することがなく、容易に分離することができ、特に硫酸根の存在は湿式リン酸に尿素を加えてリン酸尿素を製造する

(7)



媒質である生成リン酸尿素は水に対する溶解度が高いのでリン酸尿素の晶析収率を高く保持するために原料リン酸は前記の濃度以上に濃縮して使用される。このように反応系(混合溶解)に濃縮リン酸および尿素と作業性を考慮してリン酸尿素の分離母液が供給されるが、系内におけるそれぞれの割合は全尿素/全リン酸がモル比で0.9~1.5になるように制御されなければならない。例えば本発明者等の実験において P_2O_5 濃度50重量多のリン酸液に試薬尿素を添加し温度65℃で30分間反応させた後30℃に冷却してリン酸尿素を晶析させる際、反応系における全尿素/全リン酸(モル比)とリン酸尿素収率(P_2O_5 重量多)との関係を測定した結果は第3図の通りであった。

すなわちリン酸尿素の結晶化収率(P_2O_5 基準)は全尿素/全リン酸のモル比が1.5で最高に達することが認められた。したがって反応系(混合溶解)に供給される原料の割合は全尿素/全

(7)

特開昭49-8498(5)

際、その結晶化収率が向上することが認められた。例えば本発明者等の実験において P_2O_5 濃度50重量多のリン酸液1000gに試薬尿素425gを添加し、65℃で30分間反応させた後、30℃に冷却して結晶リン酸尿素を晶析分離する際、反応系に試薬硫酸を添加して硫酸含有率とリン酸尿素収率(P_2O_5 重量多)との関係を測定した結果は第4図のとおりであった。従って10重量多程度以下の硫酸の存在は好ましい結果が得られる。

このようにして通常の湿式リン酸からその中に含まれている不純物の中の弗素、シリカおよび有機物を除去したものは通常透明な緑色を呈している。このリン酸液は工業的観点から P_2O_5 濃度45~55重量多程度に濃縮処理された後尿素が加えられリン酸尿素を晶析する反応が行なわれる。

(8)

リン酸のモル比が前記範囲になるように調整される。この際全尿素/全リン酸のモル比がこの範囲以下に低い場合にはリン酸尿素の結晶が析出し難くなったり、またこの範囲以上に高い場合には尿素の結晶が析出するようになり、共に収率の著しい低下をまねき経済的に望ましいことではない。反応系に供給されるリン酸尿素の分離母液の量は攪拌効果、結晶リン酸尿素の分離操作等を考慮して決定されるが、一般に晶析時のリン酸尿素スラリーの濃度(結晶量/反応物全量)が30~50重量多程度の範囲が作業性の面から許容される最大スラリー濃度であることが認められた。この範囲以上の濃度になると反応スラリーの粘度が著しく高くなり流動性が不良となるため、冷却時間が長くなったり、反応装置を開塞せたりして操業上支障をきたし易くなる。またスラリー濃度がこの範囲以下に低い場合は分離結晶の量が少なくなるので、装置の処理能力が低下することになり、経済的であるとはいえない。本発明者らの測定による

(10)

と、通常の不純物を有する濃縮リン酸と尿素との溶解平衡状態図の一部は第2図のごとくなっていることが認められた。したがって通常の操業では濃縮リン酸、尿素およびリン酸尿素の分離母液を混合溶解した際の反応物の組成は、リン酸尿素結晶を30℃で分離する場合は第3図のa,b,c,dの領域内、40℃で分離する場合はa',b',c',d'の領域内にある必要がある。

原料の反応系での溶解温度は50〜70℃が望ましく、この範囲以上に溶解温度が高い場合には尿素の分解する可能性があり、またこの範囲以下の低温の場合にはリン酸尿素結晶が微細となり、分離操作が困難となる。

このようにして調整された反応物は冷却して、リン酸尿素結晶を晶出させるが、冷却温度は5〜25℃が望ましい。これ以上に高温の場合は収率が低下して好ましくない。また5℃より低温の場合はスラリー濃度を低く保っても晶析操作が困難である。また結晶の分離には遠心分離機や篩過機が使用されるが、結晶の粒度は通常

(11)

なお、本発明方法によって生成される水に難溶性のポリリン酸アンモニウムとは一般式 $(NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (式中nは約10以上の整数である)であらわされる直鎖状の化合物であり、このことはペーパークロマトグラフ法および末端基滴定法によって確認された。

また、ここでいう水に難溶性とは、生成物10gを100ccの35℃の水に投入した場合溶解率が2g/水100cc以下を意味している。また、得られる生成物は窒素14〜15重量%、 P_2O_5 70〜73重量%の組成を有している。

以上のように本発明方法は原料として安価な湿式法リン酸と尿素を使用し、予め湿式リン酸中のフッ素、シリカ、有機不純物を除去し、このリン酸を濃縮後尿素およびリン酸尿素の分離母液と混合後、冷却してリン酸尿素結晶を分離する比較的簡単な精製プロセスを採用することによって最終製品は不純物が非常に少なくなり、かつ製造がきわめて容易にしかも経済的に行なわれ、高い収率で水に難溶性のポリリン酸アンモニウムが得られる。

(12)

特開昭49-8498(外)

かなり粗いため遠心分離機が有効に使用される。

リン酸尿素結晶を分離した分離母液は一部溶解混合工程へ循環されるが、組成的に高度の肥料成分を含有しているため、そのまま、または濃縮後肥料原料として使用することも可能である。

このようにして得られた結晶リン酸尿素は、かなり純度が高くポリリン酸アンモニウム原料用として十分使用可能であるが、さらに高純度のものが要求される場合には、分離された結晶リン酸尿素を再結晶リン酸尿素母液と若干量の水で再溶解を行ない、冷却し、晶出分離してもよい。このような再結晶操作によって得られた結晶リン酸尿素は純白で非常に高純度である。

以上述べたような方法によって得られた高純度結晶リン酸尿素は、水に難溶性のポリリン酸アンモニウムの製造に際しては、付着水分が少量多未調になるように乾燥後、100〜300℃の温度で焼成される。

(13)

以下に実施例をあげて本発明方法をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、その構成要件を逸脱しない範囲内で種々改修実施することが可能である。なお、実施例中の数字は特記しない限りすべて重量%を示す。

実施例1

モロッコ産リン鉱石を硫酸で分解して得られた湿式リン酸($P_2O_5=27.20\%$ 、 $SO_3=3.55\%$ 、 $F=2.40\%$ 、 $As_2O_3=0.58\%$ 、 $Fe_2O_3=0.40\%$ 、 $CaO=0.12\%$ 、 $SiO_2=1.38\%$)1000gに9.8%苛性ソーダ23gおよび活性炭1gを添加し、混合槽で攪拌し、懸濁物を真空篩過により分離し、黄色透明な精製リン酸液を得た。このリン酸液を減圧中で加熱し、濃縮精製リン酸520gを得た。得られたリン酸の組成は次のとおりであった。

P_2O_5	SO_3	F	As_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SiO_2
54.80	6.30	0.26	1.09	0.70	0.23	0.05

この濃縮精製リン酸に試薬尿素266gおよび

(14)

び後述のリン酸尿素の分離母液 38 ㄑ を添加した全尿素／全リン酸のモル比 1.20 の混合物を 65℃ で溶解し、ついでこの溶解液を晶析槽で攪拌しながら 30℃ に冷却し、リン酸尿素の結晶を晶出させた。この場合のスラリー濃度は約 2.5 多であり、スラリーの粘度は 200 op で流動性は良好であった。晶出結晶は遠心分離機で母液を分離し、498 ㄑ の結晶リン酸尿素を得た。結晶リン酸尿素および分離母液の分析値は次の通りであった。

○ 結晶リン酸尿素

P_2O_5 N SO_3 F As_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2
 ㄑ 44.30 17.30 0.17 0.007 0.10 0.02 0.004 0.005

○ 分離母液

P_2O_5 N SO_3 F As_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2
 ㄑ 21.22 12.65 10.00 0.47 1.80 1.36 0.42 0.09

母液の一部は循環母液として溶解槽にもどし、他は肥料原料として使用した。この場合結晶リン酸尿素の仕込濃縮リン酸に対する P_2O_5 収率は 7.8 多であった。

(15)

の混合物を 65℃ で溶解し、ついでこの溶解液を晶析槽で攪拌しながら 30℃ に冷却し、リン酸尿素の結晶を晶出させた。この場合のスラリー濃度は約 4.3 多であり、スラリーの粘度は 250 op で流動性は良好であった。晶出結晶は遠心分離機で母液を分離し、492 ㄑ の結晶リン酸尿素を得た。結晶リン酸尿素および分離母液の分析値は次の通りであった。

○ 結晶リン酸尿素

P_2O_5 N SO_3 F As_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2
 ㄑ 44.27 17.43 0.11 0.006 0.10 0.03 0.004 0.006

○ 分離母液

P_2O_5 N SO_3 F As_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2
 ㄑ 22.80 11.0 11.4 0.45 1.77 1.36 0.41 0.08

母液の一部は循環母液として溶解槽にもどし、他は肥料原料として使用した。この場合の結晶リン酸尿素の仕込濃縮リン酸に対する P_2O_5 収率は 7.6 多であった。このようにして得られた結晶リン酸尿素を乾燥し、アンモニア雰囲気下に供された焼成装置に供給し、

特開 昭 49-8498 (5)

このようにして得られた結晶リン酸尿素を乾燥し、焼成装置に供給し、アンモニアを含む雰囲気下 250~270℃ の温度で焼成し、328 ㄑ の生成物を得た。生成物の分析値は次の通りであった。

P_2O_5 N SO_3 F As_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2 溶出率
 71.5 14.40 0.2 trace 0.15 0.03 0.005 0.007 7.5

※ 25℃ で生成物 10 ㄑ を 100 cc の水に投入したときの 1 時間での溶出分率

また生成物の X 線回折の結果より直鎖状ポリリン酸アンモニウムであることがわかった。この生成物の平均的な鎖長は 120 であった。

以上の操作により非常に不純物の少ない、水に難溶性のポリリン酸アンモニウムを製造することができた。

実施例 2

実施例 1 で使用した濃縮精製リン酸（組成は実施例 1 の場合と同一）520 ㄑ に硫酸尿素 254 ㄑ および後述のリン酸尿素の分離母液 374 ㄑ を添加した全尿素／全リン酸のモル比 1.1

(16)

260℃ の温度で焼成し、300 ㄑ の焼成品を得た。焼成品の分析値は次の通りであった。

P_2O_5 N SO_3 F As_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2 溶出率
 72.5 14.24 0.13 trace 0.13 0.03 0.005 0.008 11.2

※ 25℃ で生成物 10 ㄑ を 100 cc の水に投入したときの 1 時間での溶出分率

X 線回折の結果よりこの生成物は直鎖状ポリリン酸アンモニウムであり、また末端基測定の結果より、生成物の平均鎖長は 105 であることがわかった。以上の操作により非常に不純物の少ない水に難溶性のポリリン酸アンモニウムを製造することができた。

参考例 1

濃式リン酸（ P_2O_5 = 27.20%、 SO_3 = 3.35%、F = 2.40%、 As_2O_3 = 0.38%、 Fe_2O_3 = 0.40%、CaO = 0.12%、 SiO_2 = 1.35%）1000 ㄑ に濃性炭 1 ㄑ を添加し、有機物を除去後、濃縮し、濃縮リン酸 340 ㄑ を得た。得られたリン酸の組成は次の通りであった。

(17)

(18)

P_2O_5 SO_3 F Al_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2

例 53.0 6.40 4.10 1.05 0.73 0.22 2.1

この濃縮リン酸に試薬尿素 276 g を加え、後述のリン酸尿素の分離母液 302 g を添加し、30℃でリン酸尿素結晶を晶出させた。スラリー濃度は4.3%で流動性は良好で、420 g の結晶を得た。結晶リン酸尿素および分離母液の分析値は次の通りであった。

結晶 P_2O_5 N SO_3 F Al_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2

例 44.25 17.51 0.11 0.15 0.11 0.03 0.004 0.10

分離母液 P_2O_5 N SO_3 F Al_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2

例 21.18 12.40 11.10 4.20 1.70 1.20 0.50 3.15

実施例1に比しF、 SiO_2 の量が多くて精製が不十分であることが認められた。

この場合の結晶リン酸尿素の仕込濃縮リン酸に対する P_2O_5 収率は74%であった。

このようにして得られた結晶リン酸尿素を乾燥し、焼成装置に供給し、アンモニアに富む雰囲気下250~270℃の温度で焼成し、270 g の生成物を得た。生成物の分析値は次の通りであった。

(19)

参考例3

実施例1と同様の濃縮精製リン酸（組成は実施例1の場合と同一）520 g に試薬尿素 210 g、リン酸尿素の分離母液 293 g を混合し、全尿素/全リン酸のモル比を0.8とし、この混合物を65℃で溶解し、ついでこの溶解液を30℃に冷却し、リン酸尿素の結晶を晶出させた。この場合のスラリー濃度は約4.4%であり、スラリーの流動性は良好であった。晶出結晶は遠心分離機で母液と分離し、44.3 g の結晶リン酸尿素を得た。結晶リン酸尿素および分離母液の分析値は次の通りであった。

結晶リン酸尿素 P_2O_5 N Al_2O_3 Fe_2O_3

例 44.30 17.50 0.17 0.02

分離母液 例 27.7 6.78 1.45 1.10

この場合の仕込濃縮精製リン酸に対する結晶リン酸尿素の P_2O_5 収率は68.9%で実施例1の場合より不良であった。

(21)

りであった。

P_2O_5 N SO_3 F Al_2O_3 Fe_2O_3 CaO SiO_2 析出※

例 73.0 14.15 0.18 0.05 0.17 0.05 0.005 0.20 10.1

※ 25℃で生成物10 g を100.00の水に投入したときの1時間での析出分量

実施例1、2に比して不純物（特にF、 SiO_2 ）の含量が高いことがわかる。また生成物のX線回折の結果より、直鎖状ポリリン酸アンモニウムであることがわかった。この生成物の平均的な鎖長は130であった。

参考例2

実施例1と同様の濃縮精製リン酸（組成は実施例1の場合と同一）520 g と試薬尿素 266 g を65℃で混合溶解した（この場合にはリン酸尿素の分離母液は添加していない）。ついでこの溶解液を晶析槽で30℃に冷却したが、スラリー濃度が約6.8%もあるため操作が困難となり、以下の操作が不可能となった。

(20)

4. 図面の簡単な説明

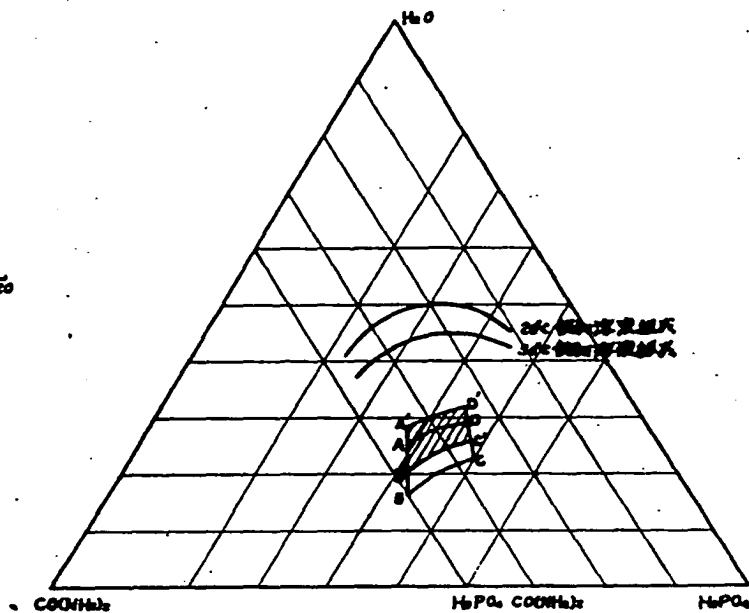
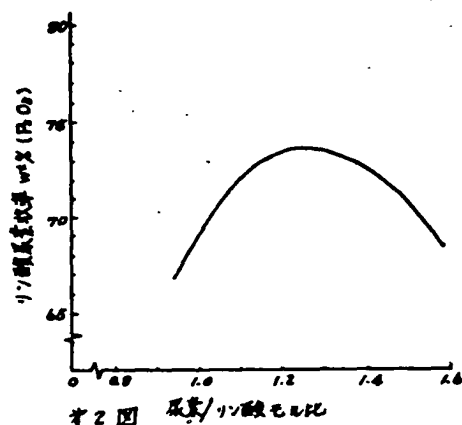
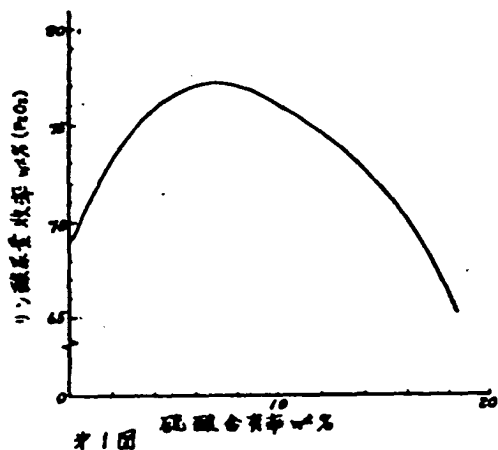
第1図はリン酸尿素結晶を反応生成系から晶析させる場合の晶析率（リン酸尿素収率）と該系に共存する硫酸含有率との関係を示す。

第2図は同反応生成系における尿素/リン酸モル比とリン酸尿素収率との関係を示す。

第3図は通常の不純物を含む濃縮リン酸と尿素との溶解平衡状態図の一部およびリン酸尿素結晶を分離する際の反応生成系の組成を示す。

以上

(22完)



5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|----------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 22 頁 |
| (2) 委 任 状 | 1 通 |
| (3) 圖 面 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 ニイハシ市角野24870番地
愛媛県新居浜市角野24870番地
氏 名 小 崎 隆 夫
住 所 ニイハシ市角野24870番地
愛媛県新居浜市角野24870番地
氏 名 宮 崎 隆 夫